

ных солевых компонентов использовали нитраты соответствующих металлов, полимерного компонента – поливиниловый спирт. Окончательную термообработку порошковых сложных оксидов проводили при 650°C в течении 24 часов. В ходе проведения работы была выбрана методика получения нанесенных на пеноникель сложных оксидов: концентрация полимерного и солевого компонентов, режим термообработки.

Фазовый состав полученных сложнооксидных композиций, в том числе и нанесенных, был изучен методом РФА в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов 2θ 20-70°. Измерения удельной поверхности проводили с помощью анализатора TriStar 3020, в основе измерений которого лежит метод БЭТ. Удельная поверхность носителя составляет 0,2 м²/г, системы носитель/сложный оксид – 1,5-2 м²/г, при этом удельная поверхность сложного оксида – 13 м²/г.

Изучение морфологии полученных нанесенных и порошкообразных образцов, а также аттестацию каталитического покрытия на носителе проводили при помощи электронного микроскопа (рабочая станция AURIGA (CrossBeam, Carl Zeiss NTS)). Толщина нанесенного сложнооксидного слоя составила примерно 0,7 – 1 мкм.

Была изучена каталитическая активность полученных образцов, в том числе и нанесенных, в реакциях окисления монооксида углерода и «реальной» дизельной сажи, образующейся при неполном сгорании топлива. Было обнаружено, что нанесенные образцы обладают каталитической активностью в данных реакциях при использовании оксида никеля в качестве промежуточного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31875.мол а).

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЯДУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$

Скутина Л.С., Дмитриев А.С., Киселев Е.А., Филонова Е.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалам, проявляющим одновременное диэлектрическое и магнитное упорядочение, в последнее время уделяется всё больший интерес. Такое сочетание свойств может быть востребовано при создании различных электронных устройств. Двойные перовскиты с общей формулой $\text{A}_2\text{BV}'\text{O}_6$ являются перспективными кандидатами, которые удовлетворяют данным требованиям. Кроме того, эти материалы могут найти применение при изготовлении анодов топливных элементов.

В настоящей работе проведён синтез сложных оксидов состава $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ ($x=0.0; 0.5; 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0$) и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ ($y=0.25; 0.5; 0.75; 1.0$). Образцы были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Стехиометрические количества металлического цинка, SrCO_3 , BaCO_3 и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ были растворены в разбавленной азотной кислоте и затем смешаны с водным раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, для которого предварительно было проведено определение содержания кристаллизационной воды. После добавления необходимого количества водного раствора поливинилового спирта раствор был выпарен до образования порошка, который затем прокален в три стадии по 24 часа при 1173, 1273 и 1373 К. На заключительной стадии образцы закаливали на комнатную температуру.

Фазовый анализ образцов был проведен с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Inel Equinox 3000, снабжённой высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Уточнение параметров кристаллической структуры образцов было проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*.

Расчёты параметров элементарной ячейки образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ по данным рентгеновской порошковой дифракции позволили установить, что при 298 К образец $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NiMoO}_6$ изоструктурен граничному $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и обладает тетрагональной перовскитоподобной структурой (пространственная группа $I4/m$). Тогда как образцы SrBaNiMoO_6 , $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{1.25}\text{NiMoO}_6$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{NiMoO}_6$ и $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{1.75}\text{NiMoO}_6$ изоструктурны граничному $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и обладают кубической структурой ($Fm\bar{3}m$). Показано, что замещение стронция на барий в $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ приводит к увеличению ячейки, обусловленное размерным эффектом.

Расчёты параметров элементарной ячейки образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ позволили установить, что при 298 К все полученные образцы изоструктурны граничным $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ и обладают тетрагональной структурой. Анализ концентрационных зависимостей объёма элементарной ячейки при 298 К для ряда твёрдых растворов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ позволил сделать вывод, что допирование сложного оксида $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ по подрешётке никеля цинком приводит к увеличению объёма элементарной ячейки, в результате размерного эффекта. С помощью рентгеновских исследований образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ в интервале температур $298 \leq T, K \leq 673$ установлено, что температура кристаллоструктурного перехода из тетрагональной в кубическую фазу повышается с увеличением содержания цинка: для образца $y=0.25$ - при

T=540 K, для образца $y=0.5$ - при T=570 K, для образца $y=0.75$ - при T=640 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-00282-а.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА

GdBaCo_{1.86}O_{5.30}

Телегин С.В.⁽¹⁾, Цветков Д.С.⁽¹⁾, Наумов С.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Сложнооксидные соединения со структурой двойного перовскита LnBaCo₂O_{5+δ} широко исследуются благодаря сочетанию электрических, магнитных и каталитических свойств, которые зависят от структуры. Структура GdBaCo₂O_{5+δ} при изменении δ претерпевает следующие изменения: при $0 < \delta < 0.4$ и $0.5 < \delta < 1$ тетрагональная P4/mmm, при $0.4 < \delta < 0.5$ орторомбическая Pmmm[1]. Зависимость свойств двойных перовскитов при внесении дефектов в катионную подрешетку практически не изучена и остается широким полем для деятельности.

Целью данной работы было изучение влияния дефицита кобальта на фазовые переходы в GdBaCo_{2-x}O_{5+δ} методами рентгеноструктурного анализа (RIGAKU ULTIMA IV), дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch STA 409 PC Luxx).

В качестве объекта исследования был выбран монокристалл GdBaCo_{1.86}O_{5.30}[2]. ДСК измерения проводили в воздушной атмосфере на фрагменте, который был взят из средней части монокристалла. Температуры фазовых переходов составили 80°C, 460°C и 85°C, 484°C при нагреве и охлаждении, соответственно. Фазовые переходы связаны с потерей кислорода и, как следствие, структурными превращениями, которые можно схематически представить так: Pmmm-(80°C)-> Pmmm'-(460°C)-> P4/mmm. Данные структурных изменений можно отследить по эволюции рентгенографических пиков в диапазонах 32-34 и 45-49 градусов для Cu_{Kα} (рис.). Изменение кристаллографических параметров от температуры приведено в таблице.